

524, 329

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/018558 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 59/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009074

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. August 2003 (16.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 37 884.3 19. August 2002 (19.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): TICONA GMBH [DE/DE]; Professor-Staudinger-  
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAPKE, Nicolai  
[DE/DE]; Ludwig-Beck-Ring 5, 65239 Hochheim am  
Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: IMPACT-RESISTANT POLYOXYMETHYLENE MOULDING COMPOUNDS, USE THEREOF AND MOULDING COMPOUNDS PRODUCED THEREFROM

(54) Bezeichnung: SCHLAGZÄHE POLYOXYMETHYLEN-FORMMASSEN, IHRE VERWENDUNG UND DARAUS HERGESTELLTE FORMKÖRPER

(57) Abstract: The invention relates to a polyoxymethylene moulding compound containing: (A) 0.1 - 5.0 wt. % of a compatibilizer, (B) 5 - 50 wt.% of an impact-resistance modifier, (C) ad 100 wt. % of a polyoxymethylene polymer. The inventive moulding compounds have significantly improved mechanical properties, especially impact-resistance properties.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyoxymethylen Formmasse enthaltend: (A) 0,1 - 5.0 Gew. % eines Kompatibilisators, (B) 5 - 50 Gew.-% eines Schlagzähmodifikators, (C) ad 100 Gew. % eines Polyoxymethylen Polymeren. Die erfindungsgemässen Formmassen weisen wesentlich verbesserte mechanische Eigenschaften, besonders Schlagzähigkeiten, auf.

WO 2004/018558 A1

## Schlagzähe Polyoxymethylen-Formmassen, ihre Verwendung und daraus hergestellte Formkörper

Die vorliegende Erfindung betrifft schlagzäh modifizierte Polyoxymethylen-Formmassen, die zur Herstellung von Formteilen oder Extrudaten geeignet sind. Die damit hergestellten Produkte weisen verbesserte mechanische Eigenschaften auf.

Seit ihrer Markteinführung haben sich Polyoxymethylene als äußerst nützliche technische Werkstoffe in vielen Anwendungen durchgesetzt. Besonders als Konstruktionswerkstoff im Automobilbau, in der Elektroindustrie und in der Medizintechnik findet Polyoxymethylen breite Anwendung. Dabei wird von Polyoxymethylen-Formmassen ein bestimmtes Niveau an mechanischen Eigenschaften wie Steifigkeit, Härte und Zähigkeit gefordert, das den Einsatz dieser Materialien für technische Bauteile wie Zahnräder, Hebel und viele andere erst möglich macht. Die veröffentlichten Werte für die Streckspannung liegen zwischen 60 und 70 N/mm<sup>2</sup>. Für den Zug-E-Modul von unmodifizierten Copolymeren findet man Werte zwischen 2400 und 3100 N/mm<sup>2</sup>. Für die Bruchdehnung findet man Werte zwischen 10 und 30 %.

Für eine Reihe von potentiellen Anwendungen weisen Polyoxymethylene allerdings eine zu geringe Schlagzähigkeit auf. Für solche Anwendungen ist es zusätzlich wünschenswert, dass die Produkte auch bei tieferen Umgebungstemperaturen ihre guten Schlagzähigkeitseigenschaften behalten.

Es ist bekannt, dass die Zähigkeit von Polyoxymethylenen durch Zusatz von Schlagzähmodifikatoren verbessert werden kann. Als Schlagzähmodifikatoren werden organische Additive wie vernetzte oder unvernetzte Elastomere oder Pfcopopolymere aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern und einer harten Pfcophülle eingesetzt. Schlagzähmodifizierte Polyoxymethylen-Formmassen sind aus der Patentliteratur bekannt, z.B. mit Polyurethanen modifiziertes Polyoxymethylen (DE 1 193 240), mit einer zweiphasigen Mischung aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS) modifiziertes Polyoxymethylen (DE 1 931 392), mit einem auf Basis Acrylester-Butadien hergestellten Pfcopolymer modifiziertes Polyoxymethylen (DE 1 964 156), ein mit modifizierten Polysiloxanen

bzw. Silicon-Kautschuken ausgerüstetes Polyoxymethylen (DE 2 659 357) und schließlich mit einem Pfropfcopolymer, das aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten, ein- oder mehrphasigen Pfropfhülle, z.B. aus Poly(alkyl)acrylaten, Poly(alkyl)acrylnitrilen oder Polystyrol, aufgebaut ist, modifiziertes Polyoxymethylen (EP 0156285 B1).

Im Rahmen der allgemein gestiegenen Anforderungen an Materialien sind jedoch oft weiter verbesserte Schlagzähigkeiten und verbesserte mechanische Eigenschaften erforderlich.

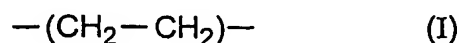
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Polyoxymethylen-Formmassen zur Verfügung zu stellen, die weiter verbesserte Schlagzähigkeiten und mechanische Eigenschaften aufweisen. Diese Formmassen können zu Formteilen mit verbesserten Eigenschaften verarbeitet werden.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Polyoxymethylen Formmasse enthaltend:

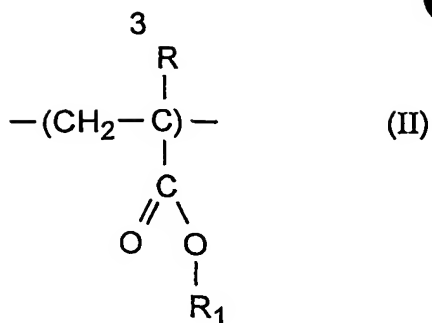
- (A) 0.1 – 5.0 Gew. % eines Kompatibilisators,
- (B) 5 – 50 Gew.-% eines Schlagzähmodifikators,
- (C) ad 100 Gew.-% eines Polyoxymethylen Polymeren.

Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Polyoxymethylen Formmassen eine erheblich verbesserte Schlagzähigkeit gegenüber dem bisherigen Stand der Technik besitzen. Insbesondere die Kälteschlagzähigkeit wird durch die vorliegende Erfindung überraschend verbessert.

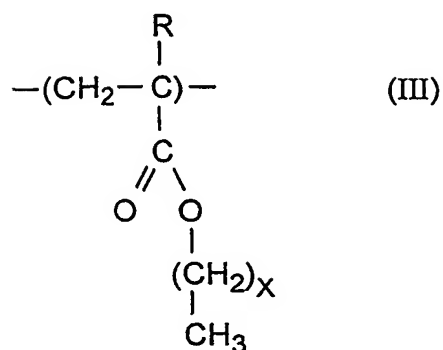
Die erfindungsgemäße Formmasse enthält 0,1 – 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 – 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 0,6 Gew.-% eines Kompatibilisators, Komponente (A), der eine Mehrzahl von Einheiten der Formel



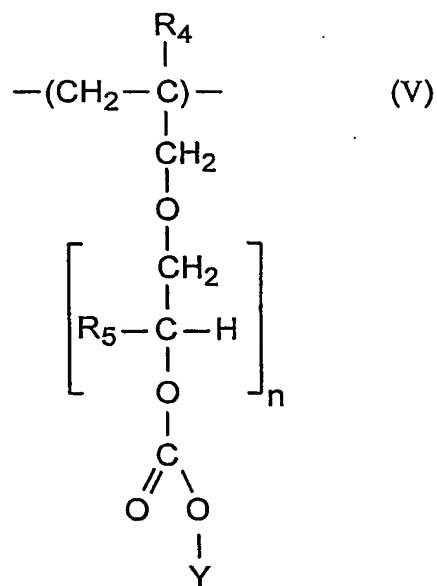
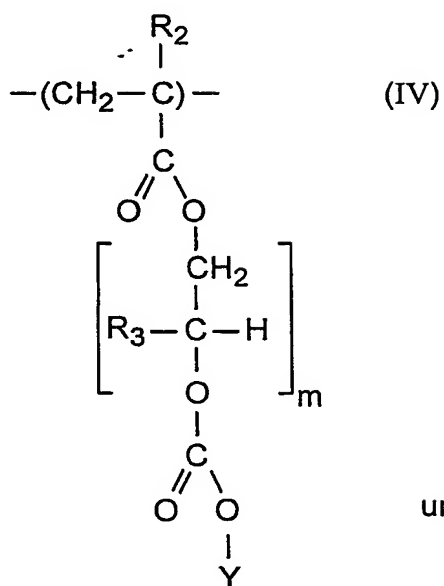
und



und

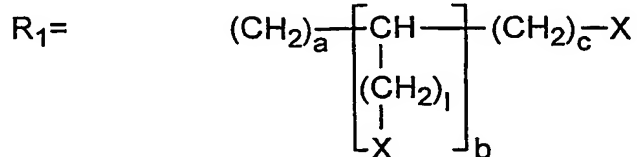


und gegebenenfalls



und/oder

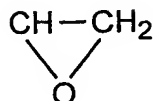
umfasst, in denen

R und R<sub>2</sub> für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppierung mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen stehen

wobei X  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}-\text{CH}_2$  bedeuten



und mindestens ein X steht für

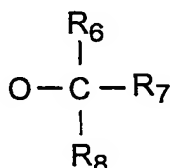


wobei

- a für eine Zahl von 1 bis 10 steht
- b gleich 0 oder 1 ist
- c für eine Zahl von 0 bis 10 steht
- l für eine Zahl von 0 bis 10 steht
- $\text{R}_3, \text{R}_5$  für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen
- $\text{R}_4$  für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht
- m für 1 oder 2 steht
- n für 0 oder 1 oder 2 steht
- x für eine Zahl von 0 bis 10 steht

Y

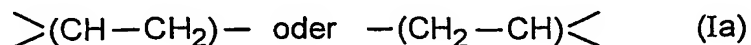
für H oder

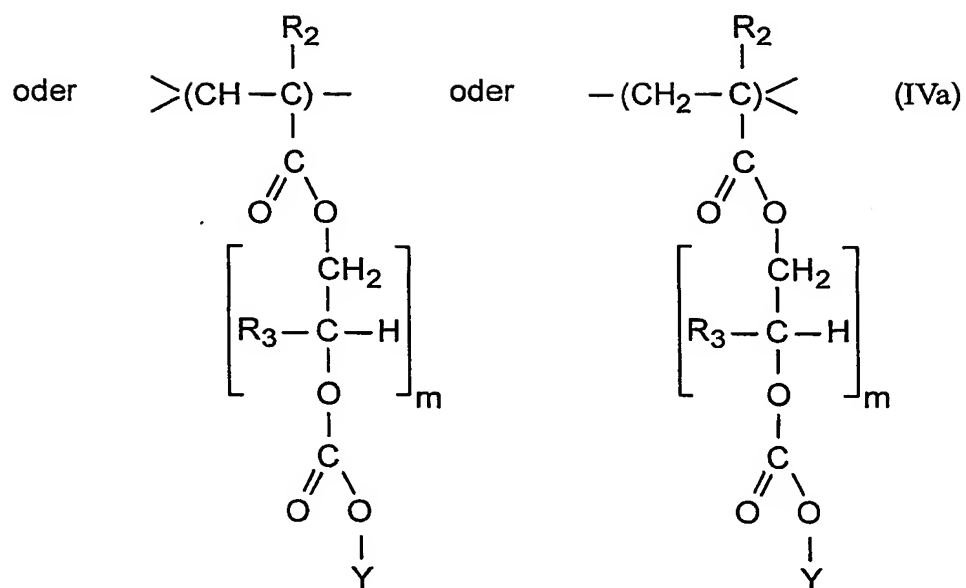
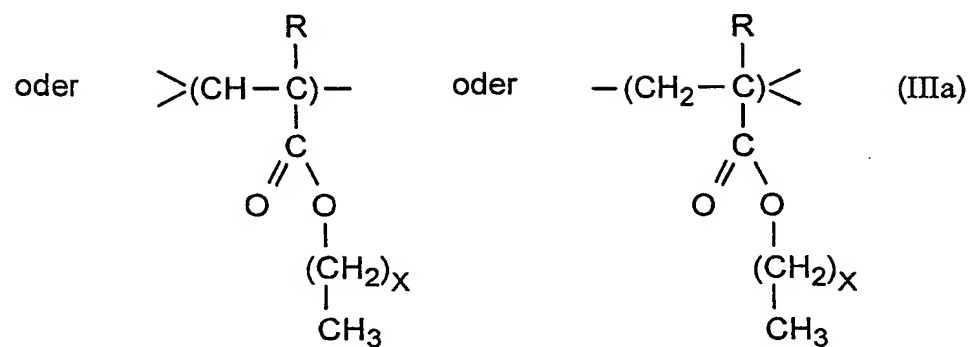
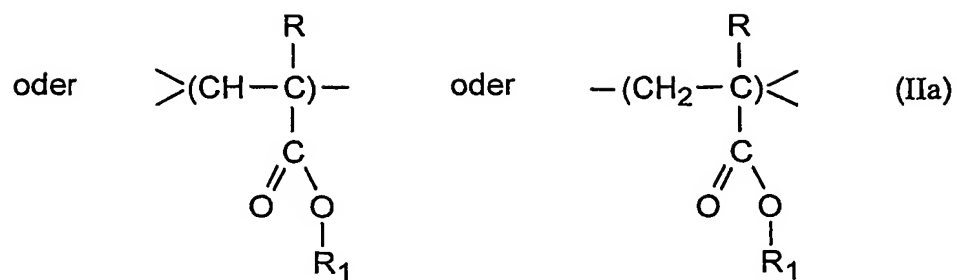


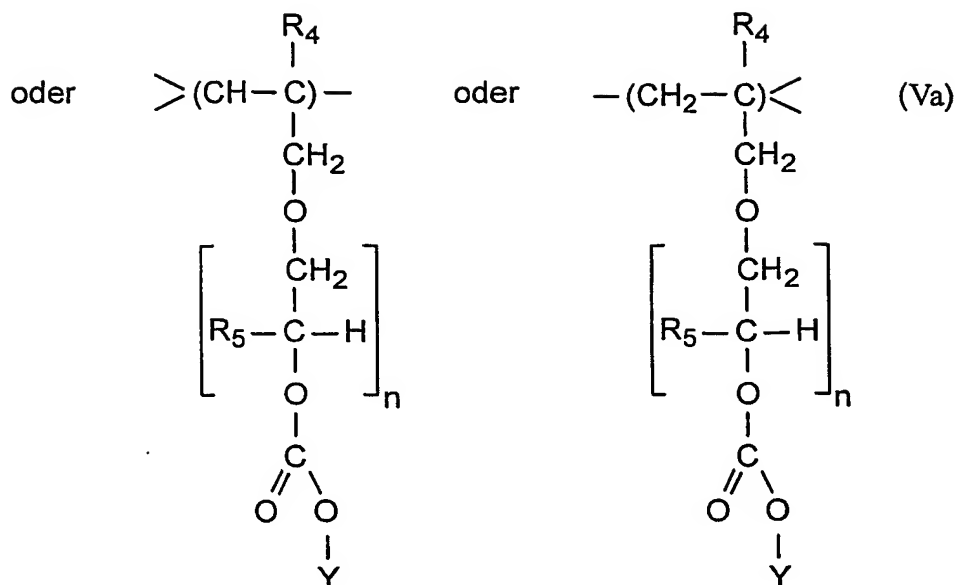
steht

wobei  $\text{R}_6, \text{R}_7$ , gleich oder verschieden, für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen,  $\text{R}_8$  für eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Alkylphenyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen steht

oder







wobei die Einheiten der Formeln (Ia), (IIa), (IIIa), (IVa) und (Va) an Einheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV) oder (V) gebunden sein können, wobei der Verträglichmacher enthält

- 29 bis 70 Gew.-% Einheiten der Formel (I)
- 0,5 bis 30 Gew.-% Einheiten der Formel (II)
- 10 bis 70 Gew.-% Einheiten der Formel (III)
- und 0 bis 10 Gew.-% Einheiten der Formel (IV) und/oder (V).

Der erfindungsmäßige Verträglichkeitsvermittler besitzt gewöhnlich ein Molgewicht zwischen 5.000 und  $1 \cdot 10^8$  und vorzugsweise zwischen  $1 \cdot 10^4$  und  $1 \cdot 10^6$ .

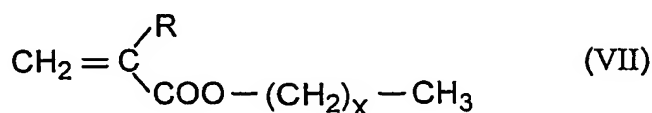
Als spezielle Beispiele von Vorläufern der Einheiten der Formel (II) kann man Glycidylacrylat-Monomere der Formel



nennen, in der R und R<sub>1</sub> die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Vorteilhaft verwendet man Glycidylmethacrylat.

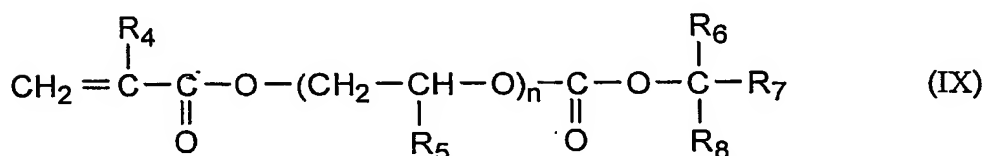
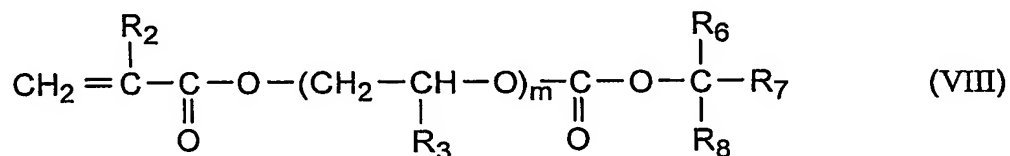
Als spezielle Beispiele von Vorläufern der Einheiten der Formel (III) kann man Acrylat-Monomere der Formel



nennen, in der R und x die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Vorteilhaft verwendet man Ethylacrylat und Methylmethacrylat.

Als spezielle Beispiele von Vorläufern der Einheiten der Formeln (IV) und (V) kann man die Periode der Formeln



nennen, in denen R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Der erfindungsgemäße Verträglichkeitsvermittler für die Legierung, der die Einheiten der Formel (I), (II) und (III) enthält, kann grundsätzlich nach dem bekannten radikalischen Verfahren zur Copolymerisation unter Hochdruck erhalten werden.

Das Verfahren besteht darin, die Vorläufer der besagten Einheiten bei einer Temperatur zwischen 50 und 300° C und unter einem Druck von 500 bis 3.000 bar in Gegenwart von Initiatoren vom organischen Peroxid-Typ umzusetzen. Die Menge an Copolymerisationsinitiatoren liegt zwischen 0,0001 und 0,1 Gew.-% des Gesamtgewichts der Ausgangsmonomeren.

Wenn der Verträglichkeitsvermittler der erfindungsgemäßen Legierung auch Einheiten der Formel (IV) und/oder (V) enthält, wird er im Prinzip nach dem



Verfahren erhalten, das darin besteht:

- a. ein Copolymer herzustellen, das Einheiten der Formel (I) und (II) oder (III) oder ein Terpolymer enthält, das die Einheiten (I) und (II) und (III) enthält, nach dem bekannten Verfahren zur Radikalpolymerisation unter hohem Druck,
- b. das so erhaltene Polymer in einem auf eine Temperatur zwischen 60 und 85° C gehaltenen Reaktor über mehrere Stunden mit einer Lösung zusammenzubringen, die das (die) Monomere(n) der Formel (VI) und/oder (VII), das (die) Monomere(n) der Formel (VIII) und/oder (IX), ein die Polymerisation startendes Peroxid und einen Kettenüberträger enthält,
- c. das so erhaltene, mit Wasser gewaschene und danach getrocknete Produkt einer Behandlung in einem auf etwa 200° C gebrachten Extruder zu unterwerfen.

Als Komponente (B) eingesetzt werden 5-50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifikators. Als Schlagzähmodifikator einsetzbar sind einzeln oder als Gemisch Polyurethane, zweiphasige Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierte Polysiloxane bzw. Silicon-Kautschuke oder Pfpfropcopolymere aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Pfpfrohülle (Kern-Hüllen- bzw. Core-Shell-Struktur). Im letzteren Fall besteht Komponente (B) aus Partikeln, die überwiegend, vorzugsweise zu mehr als 70 % eine Kern-Hüllen-Struktur aufweisen. Dabei wird der Kern von einer kautschukelastischen Polymerphase gebildet, auf die die harte Hülle, die auch aus mehreren Schichten bestehen kann, aufgefropft ist. Der Kern ist bevorzugt einphasig, das heißt, dass der Kern überwiegend, vorzugsweise vollständig, aus der kautschukelastischen Weichphase besteht und nur in geringen Mengen, vorzugsweise keine, Einschlüsse aus harten Polymerbestandteilen der Hülle enthält. Das Pfpfropcopolymer besteht meist zu 40 bis 95 Gew.-%, vorteilhaft zu 60 bis 90 Gew.-%, besonders vorteilhaft zu 70 bis 80 Gew.-% aus dem kautschukelastischen Kern. Der Anteil der Hülle (Schalen) beträgt 5 bis 60 Gew.-%, vorteilhaft 10 bis 40 Gew.-%, besonders vorteilhaft 20 bis 30 Gew.-%. Der Kern besteht im Allgemeinen aus Polydienen, wie z. B. Polybutadien oder Polyisopren und kann bis zu 10 Gew.-%, vorteilhaft bis zu 5 Gew.-%, an Comonomer-Einheiten enthalten. Als

Comonomer lassen sich vorteilhaft Styrol oder Acrylnitril einsetzen. Das Kernpolymer kann auch vernetzt sein und einen Gelanteil, gemessen in Toluol, von im Allgemeinen größer als 70 % und vorzugsweise größer als 80% besitzen. Als Vernetzer läßt sich zum Beispiel Divinylbenzol einsetzen. Die Hülle der Partikel besteht aus harten Polymeren, welche auf den Kern als Pfropfsubstrat aufgepfropft sind. Dabei kann die Hülle ein- oder mehrschalig, vorteilhaft zweischalig, ausgebildet sein. Bei mehr als einer Hülle bestehen die unterschiedlichen Schichten vorteilhaft aus unterschiedlichen Polymeren oder Copolymeren. Vorteilhaft ist hierbei die erste Schicht vernetzt. Gegebenenfalls können aber auch die übrigen Schichten vernetzt sein. Als Monomere, die zu geeigneten Polymeren der Partikelhülle führen, sind beispielsweise ungesättigte Nitrile, Acrylate, Methacrylate, Vinylester, Styrolderivate geeignet, vorteilhaft sind Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylate und Methacrylate mit einer Alkoholkomponente, die 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, wie zum Beispiel Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Methylmethacrylate, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat. Als Vinylester vorteilhaft einsetzbar sind außerdem Vinylacetat, Vinylether, N-Vinyl-N-methylacetamid, Vinylpyrrolidon, als Styrolderivate können beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Vinyltoluol vorteilhaft eingesetzt werden. Zum Aufbau der Hülle können auch Copolymere aus mindestens zwei der vorgenannten Monomergruppen und Monomere eingesetzt werden, insbesondere Copolymere der genannten Styrolderivate mit den übrigen Monomeren. Besonders vorteilhaft sind Copolymere die aus einer Mischung enthaltend 20 bis 80 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril mit 80 bis 20 Gew.-% der übrigen genannten Monomere, insbesondere Acrylate, Methacrylate und Vinylester, hergestellt werden wurden. Bevorzugt sind außerdem Pfropfpolymerisate, die einen zweischaligen Hüllenaufbau besitzen, wobei die erste Schale aus Polystyrol, die zweite, äußere Schale aus einem Poly(meth)acrylat, welches besonders bevorzugt teilweise vernetzt ist. Als vernetzende Monomere können prinzipiell alle hierfür geeigneten Verbindungen eingesetzt werden wie multifunktionelle Olefine, beispielsweise Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldimethacrylat, oder auch Triallylcyanurat.

Die Glastemperaturen, der vorstehend beschriebenen Komponente (B) liegt

erfindungsgemäß zwischen  $-40^{\circ}\text{C}$  und  $-120^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt unterhalb von  $-60^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen  $-80^{\circ}\text{C}$  und  $-120^{\circ}\text{C}$ . Die Herstellung der als Komponente (B) einsetzbaren Ppropfcopolymeren mit Kern-Hülle-Struktur ist bekannt und kann durch Einstufenpolymerisation im Falle einer einschaligen Hülle oder durch Mehrstufenpolymerisation im Falle einer mehrschaligen Hülle erfolgen, wie zum Beispiel in der Patentschrift US 3985704 beschrieben, worauf Bezug genommen wird. Die Ppropfcopolymerisation wird mittels wasserlöslicher Initiatoren oder mittels aktivierter Initiatorsysteme, deren eine Komponente zumindest wasserlöslich ist durchgeführt, wie zum Beispiel beschrieben in C.B. Bucknall, „Toughened Plastics“, Seite 98, Applied Science Publisher LTD, 1977 (London). Bei der ein- oder mehrstufigen Ppropfcopolymerisation geht man von einem Polydien aus, das vorzugsweise in Form eines wäßrigen Latex mit definierter mittlerer Teilchengröße, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  vorliegt und welches ganz besonders bevorzugt partiell vernetzt ist.

Zur Herstellung polymerisiert man das Monomer oder das Monomergemisch in Gegenwart des Polydiens, wobei der überwiegende Teil der Monomeren auf die Polydienpartikel aufgefropft wird. Die Menge an Polydien beträgt im Allgemeinen 40 bis 95 Gew.-% und die Menge des Monomeren oder Monomergemisches 5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge. Die erreichte Ppropfausbeute bewegt sich zwischen 60 und 95 %, vorzugsweise zwischen 80 und 90 %. Die Ppropfpolymerisation wird in Lösung oder Emulsion, bevorzugt in wäßriger Dispersion durchgeführt. Hierzu wird der feinteilige Polydienlatex unter Zusatz der üblichen Polymerisationshilfsstoffe wie Emulgier- bzw. Suspendierhilfsmittel, Radikalinitiatoren, Regler etc. vorgelegt, das Monomere oder die Monomermischung zugegeben und bei Temperaturen zwischen 30 und  $95^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 50 bis  $80^{\circ}\text{C}$  polymerisiert. Im Falle einer Einstufenreaktion ist der Initiator wasserlöslich. Als Initiatoren lassen sich beispielsweise wasserlösliche Peroxide, Perkarbonate oder Perborate einsetzen. Bei einem Mehrkomponenten-Initiatorsystem (Redoxsystem) muß zumindest eine Komponente wasserlöslich sein. Als Beispiel für Emulgatoren, auch Dispergatoren genannt, lassen sich aliphatische und aromatische Sulfate, Sulfonate, Salze von Carbonsäuren, wie zum Beispiel Dresinate, verwenden. Die hierfür geeigneten Verbindungen sind dem Fachmann allgemein bekannt.

Bei einer Mehrstufenreaktion erfolgt die Ppropfpolymerisation und die Aufarbeitung

im Allgemeinen wie in US 3985704 beschrieben. Zur Ausbildung einer mehrschaligen Hülle wird zunächst ein Monomer oder eine Monomermischung, beispielsweise Styrol, auf das Kernpolymer, beispielsweise Butadien-Styrol-Copolymer, aufgepfropft und danach ein anderes Monomer oder Monomerengemisch eingesetzt, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Vernetzers. Die mittlere Teilchengröße der Partikel beträgt zweckmäßigerweise 0.1 bis 5  $\mu\text{m}$ .

Als Komponente (B) einsetzbare Pfropfcopolymere sind auch Materialien verwendbar, bei der der Kern überwiegend oder vollständig aus vorzugsweise teilvernetzten Polyacrylsäureestern oder Polymethacrylsäureestern besteht, deren Alkoholkomponente 1 bis 15 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält. Als Comonomere kommen olefinische Monomere in Frage, vorteilhaft Butadien, Cyclooctadien, Vinylether und Halogenalkylacrylate. Der Gelanteil, gemessen in Toluol, beträgt bevorzugt mindestens 50%, besonders bevorzugt mindestens 70%. Für die Pfropfhülle können die oben beschriebenen Monomeren und Monomerengemische eingesetzt werden. Auch die Teilchengrößen liegen im gleichen Bereich. Pfropfpolymeren auf Basis von Polyacrylsäureestern und Polymethacrylsäureestern sind zum Beispiel beschrieben in DE 1964156, DE 2116653, EP 50265, EP 60601 und EP 64207, worauf Bezug genommen wird. Der Kern des Pfropfpolymeren kann auch vollständig oder teilweise aus einem Silikonkautschuk und/oder unvernetzten Organopolysiloxanen bestehen. Auf diesen Kern, der vorzugsweise pfropfaktive funktionelle Gruppen enthält, können die weiter oben beschriebenen Monomere und/oder Monomerengemische aufgepfropft werden. Diese Materialien sind beispielsweise in DE 2659357 beschrieben, worauf Bezug genommen wird. Die Komponente (B) enthält vorzugsweise, insbesondere wenn der Kern des Pfropfpolymeren aus teilvernetzten Polyacrylsäureestern oder Polymethacrylsäureestern besteht, ein Verdünnungsmittel. Das Verdünnungsmittel ist eine niedrig schmelzende, vorteilhaft polymere Substanz, die in der Schmelze mit den als Schlagzähmodifikator eingesetzten Pfropfpolymeren gut mischbar ist. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz dieses Verdünnungsmittels, wenn die Pfropfpolymeren so stark vernetzt sind, dass diese sich nicht mehr im Verdünnungsmittel lösen, sich ein Zweiphasensystem bildet und die Grenzflächenspannung eine feine Verteilung der Pfropfpolymeren im Verdünnungsmittel zulässt. Bevorzugt befindet sich das Pfropfpolymeren überwiegend

im Randbereich des Zweiphasensystems. Bei zunehmender Menge an Pfropfpolymer findet sich dieses auch zunehmend im Kern und mit weiter zunehmender Menge des Pfropfpolymeren auch außerhalb des Zweiphasensystems im Matrixpolymeren, der Komponente (C). Ganz besonders vorteilhaft ist eine gleichmäßige Verteilung des Zweiphasensystems und des Pfropfpolymeren in der Komponente (C), insbesondere wenn sich das Pfropfpolymer überwiegend am Rand des Zweiphasensystems befindet. Der Schmelzpunkt des Verdünnungsmittels sollte kleiner 250°C, bevorzugt 180 bis 210°C betragen. Die Menge des Verdünnungsmittels liegt bei 10 bis 95%, vorteilhaft bei 30 bis 70%, besonders vorteilhaft bei 40 bis 60%, bezogen auf die Summe aus Pfropfpolymer und Verdünnungsmittel. Ganz besonders vorteilhaft einsetzbar als Verdünnungsmittel sind Polyurethane, segmentierte Copolyester und Ethylen-Vinylacetat-Copolymere. Weitere geeignete Verdünnungsmittel sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in DE 2818240 und DE 2523991, worauf Bezug genommen wird. Das Verdünnungsmittel kann vorteilhaft vor der Zugabe zur Komponente (C) mit dem Pfropfpolymeren gemischt werden.

Als Schlagzähkomponente, Komponente (B), sind vorteilhaft außerdem Polyurethane, vorzugsweise thermoplastische Polyurethane einsetzbar. Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Polyurethanen handelt es sich um bekannte Produkte, die beispielsweise in DE 1193240, DE 2051028 und im Kunststoff-Taschenbuch, (Saechtling, 27. Ausgabe, Hanser Verlag 1998) auf den Seiten 523 bis 542 beschrieben sind, worauf Bezug genommen wird. Sie werden in bekannter Weise durch Polyaddition aus Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten, Polyestern, Polyethern, Polyesteramiden, Polyacetalen oder anderen geeigneten Hydroxy- bzw. Aminoverbindungen, wie beispielsweise hydroxyliertem Polybutadien, oder Mischungen aus den vorgenannten Verbindungen hergestellt. Gegebenenfalls werden auch Kettenverlängerer wie niedermolekulare Polyole, insbesondere Diole, Polyamine, insbesondere Diamine oder Wasser eingesetzt.

Geeignete Diisocyanate sind beispielsweise Diisocyanate der allgemeinen Formel  
(X)



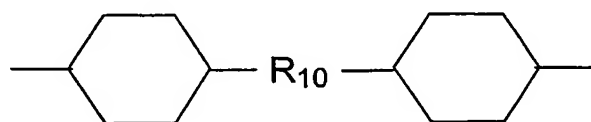
(X)

wobei  $R_9$  ein zweiwertiger, geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ein zweiwertiger cycloaliphatischer Rest mit 4 bis 20, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder ein zweiwertiger, substituierter oder unsubstituierter aromatischer Rest mit 6 bis 25, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatomen ist. Gegebenenfalls kann der Rest  $R_9$  auch ein aromatischer Rest sein, wie beispielsweise Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat oder deren Mischungen, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI oder PMDI), einzeln oder als Gemisch.

Als zweiwertiger aliphatischer Rest kommt zum Beispiel der Alkylidenrest  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 2$  bis 12 in Frage, wie Ethyliden-, Propyliden-, Pentamethylen-, Hexamethylen- und dergleichen oder der 2-Methylpentamethylen-, der 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen- oder der 2,4,4-Trimethylhexamethylenrest. Diisocyanate diesen Typs, die besonders bevorzugt werden, sind das Hexamethylen-diisocyanat, sowie 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat.

Wenn  $R_9$  in obiger Formel I einen cycloaliphatischen Rest bedeutet, so ist dies bevorzugt der unsubstituierte oder substituierte Cyclohexanrest. Beispiele für Diisocyanate dieses Typs sind 1,2- oder 1,4-Di-(iso-cyanatomethyl)-cyclohexan oder Isophorondiisocyanat.

$R_9$  kann in obiger Formel I auch eine Kombination von zweiwertigen offenkettigen aliphatischen und cycloaliphatischen Resten darstellen und beispielsweise die Bedeutung



haben, worin  $R_{10}$  einen gesättigten, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet. Die beiden Ringe stehen hier vorzugsweise für das unsubstituierte Cyclohexan, während  $R_{10}$  vorzugsweise die Methylen-, Ethylen-, Methylmethylen- oder Dimethylmethylengruppe bedeutet.

Falls  $R_9$  einen offenkettigen zweiwertigen Rest darstellt, so steht er vorzugsweise für einen unverzweigten Alkylidenrest  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 2$  bis 12. Beispiele hierfür sind der

Ethyliden-, Propyliden-, Pentamethylen- und der Hexamethylenrest sowie der 2-Methylpentamethylen-, der 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen- oder der 2,4,4-Trimethylhexamethylenrest. Diisocyanate dieses Typs, die besonders bevorzugt werden, sind das Hexamethylen-diisocyanat sowie 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat.

Wenn  $R_9$  in der obigen Formel (X) einen zweiwertigen aromatischen Rest darstellt, so ist dies bevorzugt der Toluol-, Diphenylmethan-, Phenyl- oder Naphthalinrest. Beispiele für entsprechende Diisocyanate sind: 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Diphenyl-methan-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylen-diisocyanat (3,3'-Bitoluol-4,4'-diisocyanat), m-Phenylen-diisocyanat, p-Phenylen-diisocyanat, o-Phenylen-diisocyanat, Chlorphenylen-2,4-toluoldiisocyanat, 3,3'-Dichlordiphenyl-4,4'-diisocyanat, 4-Chlor-1,3-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat und 1,4-Naphthalindiisocyanat.

Wenn  $R_9$  in obiger Formel (X) einen cycloaliphatischen Rest bedeutet, so ist dies bevorzugt der unsubstituierte oder substituierte Cyclohexanrest. Beispiele für Diisocyanate dieses Typs sind 1,2- oder 1,4-Di-(iso-cyanatomethyl)-cyclohexan oder Isophorondiisocyanat.

Die Diisocyanate der Formel (X) können auch in oligomerer, beispielsweise in dimerer oder trimerer Form zum Einsatz kommen. Anstelle der Polyisocyanate können auch in bekannter Weise blockierte Polyisocyanate verwendet werden, die man aus den genannten Isocyanaten z.B. Umsetzung mit Phenol oder Caprolactam erhält.

Als aliphatische Polyhydroxylverbindungen kommen Polyether, wie Polyethylenglykolether, Polypropylenglykolether, und Polybutylenglykolether, Poly-1,4-butandiolether oder Mischpolyether aus Ethylenoxid und Propylenoxid in Betracht. Außerdem können für diesen Zweck Polyesteramide, Polyacetale und vorzugsweise aliphatische Polyester eingesetzt werden, wobei alle diese Verbindungen freie OH-Endgruppen besitzen.

Bei den vorzugsweise verwendeten aliphatischen Polyestern handelt es sich im Wesentlichen um unvernetzte Polyester mit Molekulargewichten von 500 bis 10000, vorzugsweise von 500 bis 5000. Hinsichtlich der Säurekomponente leiten sie sich

von unverzweigten und/oder verzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren ab, wie z.B. Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel



mit  $p = 0$  bis 20, vorzugsweise 4 bis 10, insbesondere Adipinsäure und Sebazinsäure. Auch cycloaliphatische Dicarbonsäuren, wie Cyclohexandicarbonsäuren sowie Gemische mit den obigen aliphatischen Dicarbonsäuren können für diesen Zweck eingesetzt werden.

Als Alkoholkomponente für diese Polyester kommen vor allem unverzweigte oder verzweigte aliphatische primäre Dirole, wie z.B. Dirole der allgemeinen Formel



in Betracht, in der  $q = 2$  bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 bedeutet. Genannt seien hier insbesondere 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 sowie Diethylenglykol. Auch cycloaliphatische Dirole, wie Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, oder Gemische mit den aliphatischen Diolen sind hierfür geeignet.

Die Polyester können aus jeweils einer Dicarbonsäure und einem Diol, aber auch, wie erwähnt, aus Gemischen mehrerer Dicarbonsäuren und/oder mehreren Diolen hergestellt werden.

Als Kettenverlängerer bei der Herstellung der Polyurethane sind vor allem niedermolekulare Polyole, insbesondere Dirole sowie Polyamine, insbesondere Diamine oder auch Wasser in Betracht zu ziehen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethane sind vorzugsweise thermoplastisch und damit vorzugsweise im wesentlichen unvernetzt, das heißt wiederholt ohne nennenswerte Zersetzungerscheinungen schmelzbar. Ihre reduzierten spezifischen Viskositäten, gemessen bei 30°C in Dimethylformamid, liegen in der Regel bei 0,5 bis 3 dl/g, vorzugsweise bei 1-2 dl/g. Die Werte für die Reißdehnungen betragen zweckmäßigerweise 300 bis 1500 %, vorzugsweise mehr als 400 bis 1500 %, während die Shore-Härte A bei höchstens 100, vorteilhaft nicht über 85, vorzugsweise zwischen 60 und 90, besonders bevorzugt zwischen 70 und 89, insbesondere zwischen 75 und 85 und die Glas Temperaturen zumeist nicht höher als



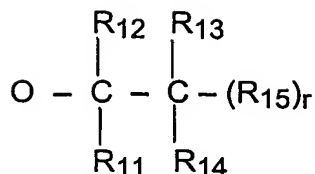
0°C, vorteilhaft nicht höher als -10°C, besonders vorteilhaft nicht höher als -20°C liegen.

Die als Basismaterial für die erfindungsgemäßen Formmassen verwendeten Polyoxymethylenpolymere (C) können Polyoxymethylenhomo- oder copolymere sein. Derartige Polymere sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Die Homopolymere werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, wobei die Polymerisation kationisch oder anionisch initiiert werden kann. Bevorzugt sind jedoch Polyoxymethylencopolymere, die neben Oxymethyleneinheiten noch Oxyalkyleneinheiten enthalten, wobei die Alkylengruppen 2 – 8 Kohlenstoffeinheiten, linear oder verzweigt, enthalten können. Bei den Polyoxymethylenen (POM), wie sie beispielsweise in der DE-A 29 47 490 beschrieben sind, handelt es sich im allgemeinen um unverzweigte lineare Polymere, die in der Regel mindestens 80 %, vorzugsweise mindestens 90 %, Oxymethyleneinheiten (-CH<sub>2</sub>O-) enthalten. Der Begriff Polyoxymethylene umfaßt dabei sowohl Homopolymere des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren wie Trioxan oder Tetroxan als auch entsprechende Copolymere.

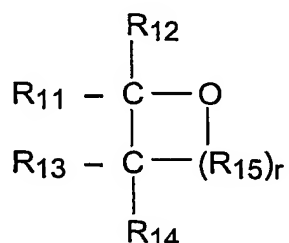
Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z.B. durch Veresterung oder Veretherung. Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen.

Derartige Polyoxymethylenhomo- oder Copolymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten -CH<sub>2</sub>O- in der Polymerhauptkette auf. Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren. Besonders geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Bortrifluorid und Trifluormethansulfonsäure.

Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylencopolymere als Komponente (C) bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten -CH<sub>2</sub>O- noch bis zu 50, vorzugsweise von 0.1 bis 20 und insbesondere 0.5 bis 10 mol-% an wiederkehrenden Einheiten



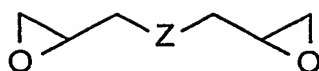
enthalten, wobei  $\text{R}_{11}$  bis  $\text{R}_{14}$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und  $\text{R}_{15}$  eine  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl- oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Haloalkyl-substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und  $r$  einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel



wobei  $\text{R}_{11}$  bis  $\text{R}_{15}$  und  $r$  die obengenannte Bedeutung haben. Als Beispiele seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

Besonders vorteilhaft sind Copolymere aus 99,5 - 95 Mol-% Trioxan und 0,5 bis 5 mol-% einer der vorgenannten Comonomere.

Als Komponente (C) ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether und mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel



wobei Z eine chemische Bindung, -O- oder -ORO- (R = C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Polyoxymethylenhomo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

Die bevorzugten Polyoxymethylenpolymerisate haben Schmelzpunkte von mindestens 140 °C, meist jedoch von mindestens 150 °C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert)  $M_w$  im Bereich von 2.000 bis 1.000.000, vorzugsweise von 7.000 bis 150.000. Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt. Die eingesetzten Polyoxymethylenpolymerisate haben im allgemeinen einen Schmelzindex (MVR-Wert 190/2,16) von 0,3 bis 100 cm<sup>3</sup>/10 min (ISO 1133).

Besonders bevorzugt sind Polyoxymethylenpolymerisate, die im wesentlichen Oxymethylen- und Oxyethyleneinheiten in der Polymerkette aufweisen. Der Anteil der Oxyethyleneinheiten an den Struktureinheiten der Polymerkette beträgt 0,1 bis 15 mol %, vorzugsweise 0,2 bis 10 mol %. Der Schmelzindex MFI, gemessen nach ISO 1133 bei 190 °C und 2,16 kg Auflagegewicht, beträgt 0,5 - 75 g/10 min, bevorzugt 2-60 g/10 min und besonders bevorzugt von 5-35 g/10 min. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts beträgt mindestens 5000 g/mol und höchstens 100.000 g/mol, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in Dimethylacetamid bei 150 bis 160 °C. An Stelle eines einzelnen Polyoxymethylenpolymerisats ist auch eine Mischung von verschiedenen,

unterschiedlich zusammengesetzten Polyoxymethylen-Copolymeren verwendbar. Die Herstellung der Polyoxymethylencopolymere kann mit allgemein bekannten Herstellungsverfahren erfolgen. Ein mögliches Verfahren ist beispielsweise die Copolymerisation von Trioxan mit Dioxolan in Gegenwart allgemein üblicher Mengen von  $\text{BF}_3$  und Methylal. Bevorzugt werden Polyoxymethylenpolymere, bei deren Herstellung Trifluormethansulfonsäure oder Bortrifluorid als Initiator verwendet wurden.

Die erfindungsgemäße Formmasse kann weitere übliche Zusatzstoffe einzeln oder als Gemisch bis zu 40 Gew. % enthalten, z.B. Ruße wie zum Beispiel Leitfähigkeitsruße, Säurefänger, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Haftvermittler, Entformungshilfen, Stoffe zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, Antistatika, Nukleierungsmittel wie Polyoxymethylen-Terpolymere oder Talk, Farbmittel wie anorganische Pigmente, zum Beispiel Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau oder organische Pigmente und Farben wie Phthalocyanine, Anthrachinone, Füllstoffe wie Glaskugeln, Wollastonit, Kreide, Lehm, Molybdändisulfid oder Graphit, anorganische oder organische Fasern wie Glasfasern, Carbonfasern oder Aramidfasern, Gleitmittel wie Seifen und Ester, Stearylstearat, Montansäureester, teilverseifte Montansäureester, Stearinsäuren, polare und/oder unpolare Polyethylenwachse, Poly- $\alpha$ -Olefin-Oligomere, Silikonöle, Polyalkylenglykole und Perfluoralkylether, Polytetrafluorethylen, ultrahochmolekulares Polyethylen, Paraffine fest und flüssig, Stearinsäuren und thermoplastische oder duroplastische Kunststoffadditive, Elastomere und weitere Polymere wie EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk), EPM (Ethylen-Propylen-Kautschuke), Polyesterelastomere, Copolymere des Ethylens mit Estern von (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polystyrol.

Als weiteren Zusatzstoff kann ein zyklischer Stabilisator, der mindestens ein Stickstoffatom in Ring enthält, enthalten sein. Beispiele sind Pyrrolidin, Piperidin, Pyrrol, Pyridin, Purin, Indol, Carbazol, Tryptophan, Oxazol, Imidazol, Thiazol, Picolin, Lutidin, Collidin, Chinolin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin und ihre Derivate. Vorteilhaft sind heterocyclische Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom als Heteroatom, welches entweder mit einem aminosubstituierten Kohlenstoffatom oder einer Carbonylgruppe benachbart ist, wie zum Beispiel Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin,

Pyrrolidon, Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Vorteilhafte Verbindungen dieser Gattung sind Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Geeignet sind prinzipiell alle Aminopyridine, wie zum Beispiel Melamin, 2,6-Diaminopyridin, substituierte und dimere Aminopyridine sowie Pyrrolidon und davon abgeleitete Verbindungen und aus diesen Verbindungen hergestellte Mischungen. Beispiele für geeignete Pyrrolidone sind zum Beispiel Imidazolidinon und davon abgeleitete Verbindungen, wie zum Beispiel Hydantoin, dessen Derivate besonders vorteilhaft sind, insbesondere vorteilhaft sind von diesen Verbindungen Allantoin und seine Derivate. Besonders vorteilhaft sind weiter Triamino-1,3,5-Triazin (Melamin) und seine Derivate, wie zum Beispiel Melamin-Formaldehydkondensate und Methylolmelamin. Ganz besonders bevorzugt sind Melamin, Methylolmelamin, Melamin-Formaldehydkondensate und Allantoin. Die zyklischen Stabilisatoren, die mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthalten, können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Vorteilhaft eingesetzt werden können außerdem 0.001-0.5 Gew.-% eines Metallsalzes einer Carbonsäure. Vorteilhaft sind Salze von Fettsäuren, insbesondere Salze von höheren Fettsäuren mit 10 – 32 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 14– 32 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt sind Salze der Montansäuren und Stearinsäure. Bevorzugte Metalle sind solche, die als ein- oder zweiwertige Ionen vorkommen, z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere Erdalkalimetalle. Besonders bevorzugt sind Magnesium und Calcium, zum Beispiel Calciumstearat. Ganz besonders bevorzugt ist Magnesiumstearat.

Weiter vorteilhaft einsetzbar sind sterisch gehinderte Phenolverbindungen, die in Mengen von 0.0 bis 2.0 Gew. %, bevorzugt 0.1 bis 1.0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.2 bis 1.0 Gew.-%, eingesetzt werden können. Beispiele solcher Verbindungen sind Pentaerithrityl-tetrakis -[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 1010, Firma Ciba Specialty Chemicals), Triethylenglykol-bis-[3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat] (Irganox 245, Firma Ciba Specialty Chemicals), 3,3'-bis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionohydrazid] (Irganox MD 1024, Firma Ciba Specialty Chemicals), Hexamethylenglykol-bis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 259, Firma Ciba Specialty Chemicals), 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxytoluol (Lowinox BHT, Firma Great Lakes). Bevorzugt sind Irganox 1010 und vor allem Irganox 245.

Außerdem können ein Stabilisator aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatischen Benzoatderivate in einer Menge von 0.0 – 1.0 Gew. %, bevorzugt 0.0 – 0.8 Gew. % enthalten sein. Bevorzugt ist 2-[2'-Hydroxy-3',5'-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-benzotriazol, das als Tinuvin 234 (Firma Ciba Specialty Chemicals) im Handel erhältlich ist.

Als weiterer Zusatzstoff außerdem vorteilhaft eingesetzt werden können in der erfindungsgemäßen Formmasse 0,01 – 0,8 Gew. %, bevorzugt 0,01 – 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,4 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung (HALS). Bevorzugt sind 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-Verbindungen, z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebazat (Tinuvin 770, Firma Ciba Specialty Chemicals) oder das Polymer aus Bernsteinsäuredimethylester und 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin (Tinuvin 622, Firma Ciba Specialty Chemicals).

Die erfindungsgemäßen Polyoxymethylen-Formmassen können mit den üblichen und bekannten Mischverfahren wie Granulieren, Extrusion, Kneten etc. hergestellt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt, indem Polyoxymethylen Polymer mit Zusatzstoffen und Stabilisatoren vermischt und die Mischung anschließend granuliert wird.

Die erfindungsgemäßen Polyoxymethylen-Formmassen verfügen über wesentlich verbesserte mechanische Eigenschaften und eine geringe Formaldehydemission. Die Verminderung der Formaldehydfreisetzung kann schon bei der Herstellung der Formmasse, z.B. beim Granulieren, und auch bei der Verarbeitung beobachtet werden. Somit leistet die erfindungsgemäße Polyoxymethylen-Formmasse einen Beitrag zur Arbeitshygiene und -sicherheit.

Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen übertreffen die meisten üblichen Anforderungen an Polyoxymethylen-Handelsprodukte, so daß die für Polyoxymethylen üblichen Anwendungsfelder und Verarbeitungstechniken ohne Einschränkung genutzt werden können. Die Schlagzähigkeiten sind wesentlich verbessert. Insbesondere die Kälteschlagzähigkeit wird durch die vorliegende Erfindung überraschend verbessert.

Besondere Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Formmassen sind Innenausstattungen und Verkleidungen von Verkehrsmitteln wie Automobile,

Flugzeuge etc., Haushaltswaren, Spielzeugartikel, Babyartikel sowie elektronische und elektrotechnische Bauteile und Geräte. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Apparaturen und Instrumenten, oder Teilen davon, für medizinische Anwendungen. Die erfindungsgemäß hergestellten Formmassen weisen im Vergleich zu den derzeit handelsüblichen Produkten die geringste Formaldehydemission auf, besitzen defektfreie Oberflächen und eine hohe Farbstabilität, wenn die Formteile Licht oder Hitze über lange Zeit ausgesetzt sind.

Auf sämtliche in dieser Patentanmeldung erwähnten Referenzen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Diese Referenzen sind damit Bestandteil der Offenbarung dieser Patentanmeldung.

#### Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung für den Fachmann illustrieren und weitere vorteilhafte Ausführungen offenbaren, ohne jedoch den Schutzzumfang einzuschränken.

Als Basismaterial wurde das Polyoxymethylen-Copolymer Hostaform C 9021 von Ticona eingesetzt. Als weitere Hilfsstoffe wurden 0,45 Gew.-% einer Mischung enthaltend Wachs und Antioxidans eingesetzt.

Versuch 1 ist ein Vergleichsbeispiel. Die Beispiele gemäß der Erfindung sind die Versuche 2 bis 4. In Versuch 1 wurde kein Haftvermittler eingesetzt. In den Versuchen 2 und 3 wurde ein Ethylen-Glycidylmethacrylat-Methylacrylat-Terpolymer (E-GMA-MA, Lotader AX 8900, Atofina) eingesetzt. In Versuch 4 wurde ein Ethylen-Glycidylmethacrylat-Copolymer (E-GMA, Lotader AX 8840, Atofina) eingesetzt. Die Mengen in der Tabelle sind in Gew.-% angegeben, Zugfestigkeit und Zug-Elastizitätsmodul in MPa, Bruchdehnung in %, Schlagzähigkeiten in kJ/m<sup>2</sup> und die Bruchenergien in J.

Die Bestandteile wurden vermengt und anschließend auf einem Extruder (Doppelschneckenextruder ZSK 25MC, Werner & Pfleiderer, Deutschland) bei 190°C Gehäusetemperatur extrudiert und granuliert.

Prüfkörperherstellung: Das Polyacetalgranulat wurde durch Spritzguss zu Normprüfkörpern verarbeitet und entsprechend den nachfolgend aufgeführten Methoden charakterisiert: Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Zug-E-Modul wurden nach

ISO 527 im Zugversuch ermittelt. Charpy Schlagzähigkeit wurde nach ISO 179-1/eU für ungekerbte Prüfkörper bzw. nach ISO 176-1/eA für eingekerbte Prüfkörper im Schlagzugversuch ermittelt. Die Bruchenergien wurden an Platten (80x80x2 mm) nach ISO 6603 (Teil 2) ermittelt.

Die Tabelle 1 enthält die Zusammensetzungen der Formmassen und die entsprechenden Prüfergebnisse.

Durch den Einsatz der reaktiven Haftvermittler konnten die schlagmechanischen Kennwerte, wie die Charpy Kerbschlagzähigkeit und noch signifikanter die Bruchenergie im instrumentalisierten Durchstoßversuch (biaxiale Schlagbelastung) insbesondere auch bei niedrigen Temperaturen (-30°C) verbessert werden.

Daneben zeichnen sich die hergestellten Formmassen dadurch aus, dass die statisch-mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Modul) sich nur minimal verringern. Die erzielbaren Duktilitäten (Bruchdehnung) sind ebenfalls verbessert.

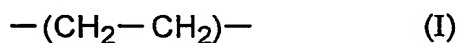
Tabelle 1

Bestandteil / Eigenschaften	Einheit	1	2	3	4
Polyoxymethylene-Copolymer	Gew.-%	89,5500	89,5500	89,5500	89,5500
Zusatzstoffe	Gew.-%	0,45	0,45	0,45	0,45
TPU	Gew.-%	10	9,5	9	9,5
E-GMA-Copolymer	Gew.-%				0,5
E-GMA-MA-Terpolymer	Gew.-%		0,5	1	
MVR 190/2,16	ml/10min	7,2	7,3	7,4	7,3
Zug-E-Modul	MPa	2272	2135	2103	2094
Zugfestigkeit	MPa	55	53	52	52
Bruchdehnung	%	36	41	40	38
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m <sup>2</sup>	12,8	15,5	15,3	14,4
Bruchenergie WS (2mm, 23°C)	J	9,0	14,4	10,7	10,7
Bruchenergie WS (2mm, -30°C)	J	3,9	5,2	4,2	5,5

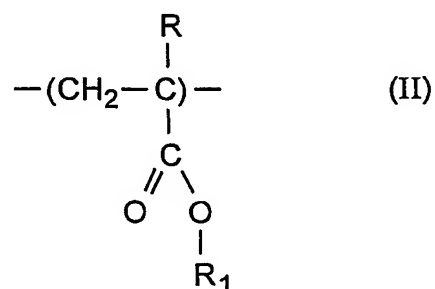


## Patentansprüche

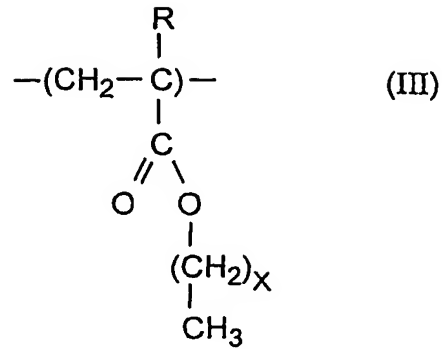
- 1) Polyoxymethylen-Formmasse enthaltend
  - (A) 0,1 – 5,0 Gew. % eines Kompatibilisators,
  - (B) 5 – 50 Gew.-% eines Schlagzähmodifikators,
  - (C) ad 100 Gew. % eines Polyoxymethylen Polymeren.
- 2) Polyoxymethylen-Formmasse enthaltend
  - (A) 0,2 – 2 Gew. % eines Kompatibilisators,
  - (B) 5 – 40 Gew.-% eines Schlagzähmodifikators,
  - (C) ad 100 Gew. % eines Polyoxymethylen Polymeren.
- 3) Polyoxymethylen-Formmasse enthaltend
  - (A) 0,3 – 0,6 Gew. % eines Kompatibilisators,
  - (B) 7 – 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifikators,
  - (C) ad 100 Gew. % eines Polyoxymethylen Polymeren.
- 4) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Kompatibilisator eine Vielzahl von Grundeinheiten der folgenden Formeln aufweist:



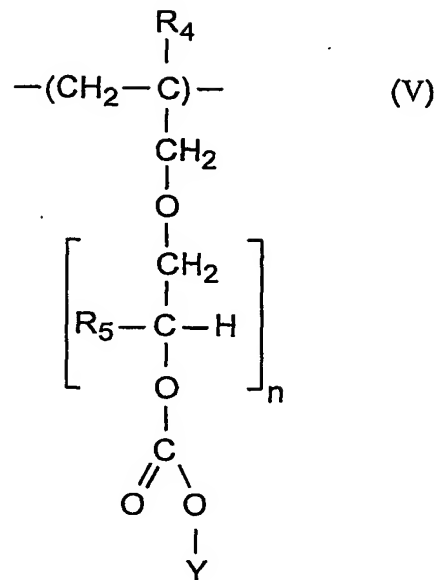
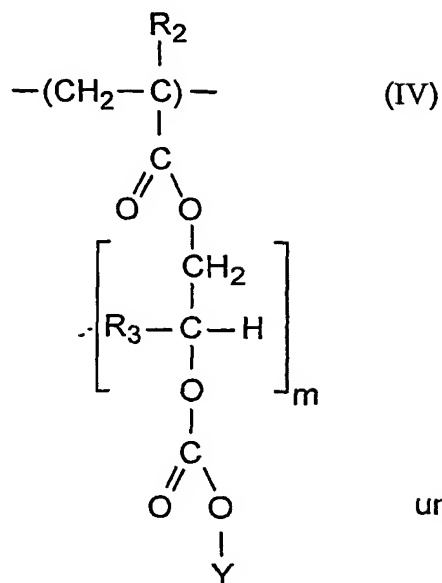
und



und

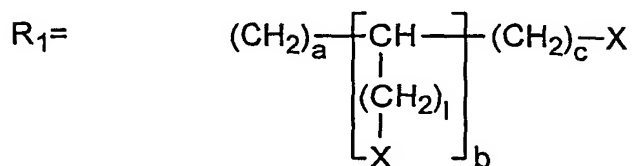


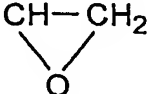
und gegebenenfalls



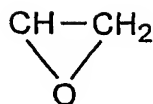
und/oder

in denen R und R<sub>2</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen bezeichnen,



wobei X CH<sub>3</sub> oder  bedeuten

und mindestens ein X steht für



mit

a            einer Zahl von 1 bis 10

b            gleich 0 oder 1,

c            einer Zahl von 0 bis 10,

l            einer Zahl von 0 bis 10, ist

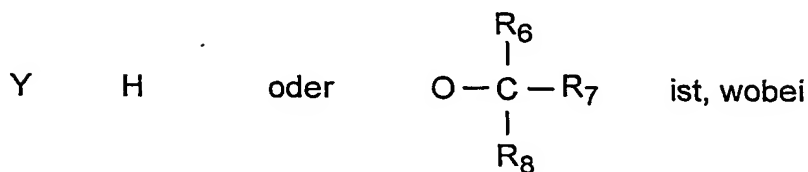
R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>      ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,

R<sub>4</sub>           ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4  
Kohlenstoffatomen,

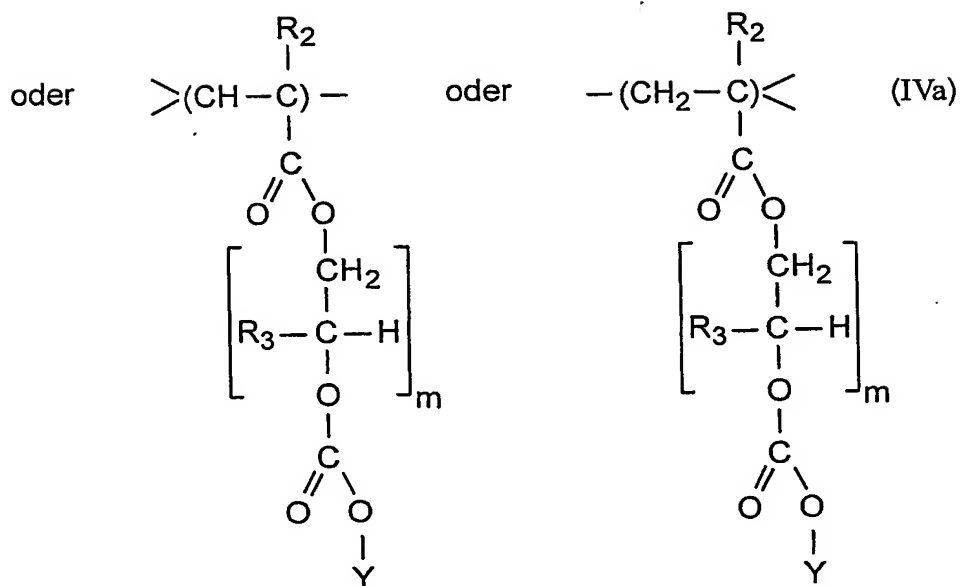
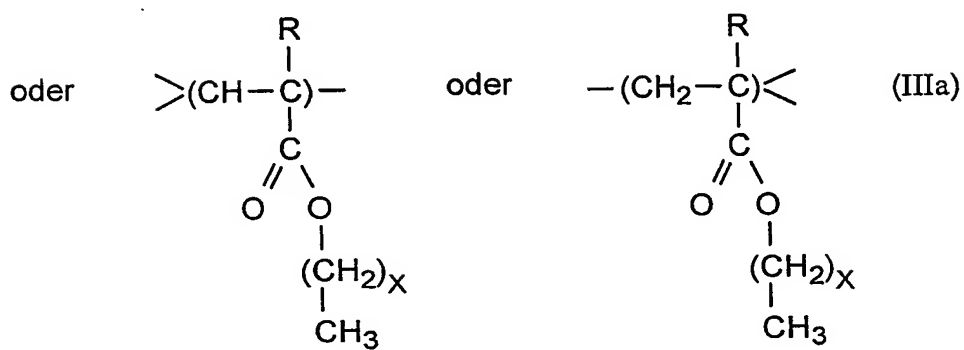
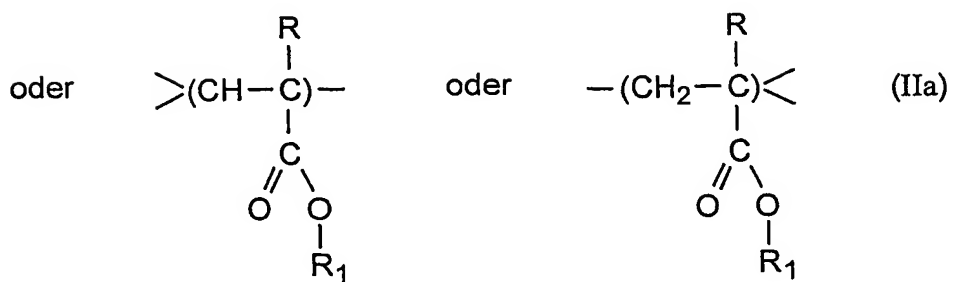
m           1 oder 2,

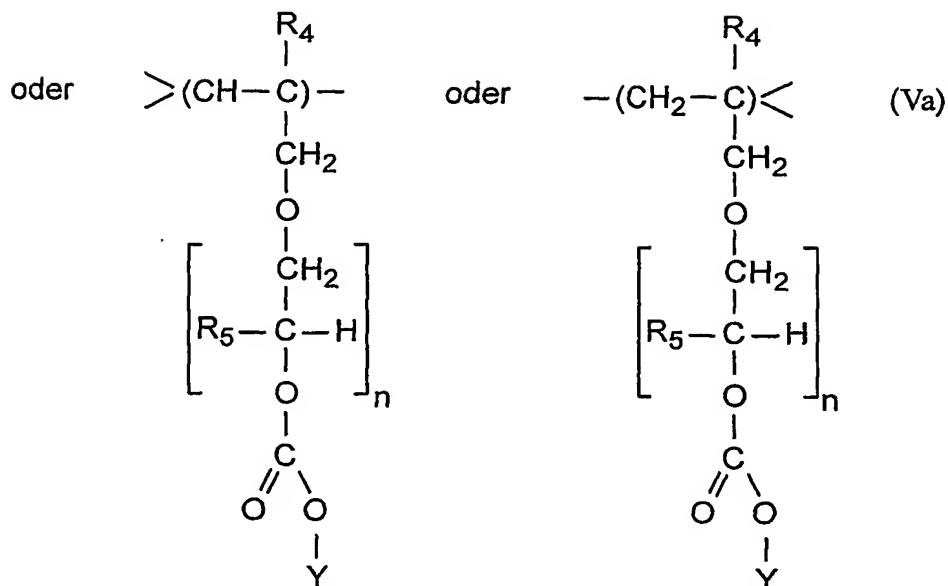
n           0 oder 1 oder 2,

x            einer Zahl von 0 bis 10,



R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, gleich oder verschieden, für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, R<sub>8</sub> eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Alkylphenyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen





bedeutet,

wobei die Grundeinheiten der Formeln (Ia), (IIa), (IIIa), (IVa) und (Va) an Grundeinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV) oder (V) gebunden sein können, und wobei der Kompatibilisator

- 29 bis 70 Gew.-% Grundeinheit der Formel (I)
- 0,5 bis 30 Gew.-% Grundeinheit der Formel (II)
- 10 bis 70 Gew.-% Grundeinheit der Formel (III)
- und 0 bis 10 Gew.-% Grundeinheiten der Formel (IV) und/oder (V)

enthält.

- 5) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kompatibilisator ein Molekulargewicht zwischen 5000 und  $10^8$  aufweist.

- 6) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kompatibilisator ein Molekulargewicht zwischen  $10^4$  und  $10^6$  aufweist.
- 7) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei die Komponente (B) ein Polyurethan, eine zweiphasige Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierte Polysiloxane bzw. Silicon-Kautschuke oder Pfropfcopolymere aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Pfropfhülle in feiner Verteilung enthält.
- 8) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei die Komponente (B) Pfropfcopolymere aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Pfropfhülle enthält, die Hülle der Partikel ein- oder zweischalig ausgebildet ist, bei einschaligen Partikeln aus Poly(meth)acrylat und Poly(meth)acrylnitril besteht, bei zweischaligen Partikeln die innere Schale aus vernetztem Polystyrol und die äußere Schale aus vernetzten Polymethacrylat besteht.
- 9) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei die Komponente (C), das Polyoxymethylenpolymer, unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure oder Bortrifluorid als Initiator hergestellt wurde.
- 10) Verwendung der thermoplastischen Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Formkörpern und Folien.
- 11) Formkörper, hergestellt aus einer thermoplastischen Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/09074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08L59/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 156 285 A (HOECHST AG) 2 October 1985 (1985-10-02) cited in the application page 1, line 1 - line 14; claims 1-19; example 9 page 2, line 28 - line 38 page 8, line 13 -page 9, line 20 ---	1-3,5-11
X	EP 0 565 304 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 13 October 1993 (1993-10-13) page 1, line 3 - line 24; claims 1-11; examples 1-14,16,17 page 1, line 37 - line 54 page 5, line 35 - line 36 page 5, line 48 - line 53 --- -/--	1-3,5-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 2003

Date of mailing of the international search report

27/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

olde Scheper, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT 03/09074

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/049415 A1 (TAK-KYU KIM ET AL) 6 December 2001 (2001-12-06) paragraph '0002!; claims 1-12; tables 1-3 paragraph '0013! paragraph '0022! paragraph '0045! - paragraph '0050! ---	1-3,5-11
X	US 3 642 940 A (BURG KARLHEINZ ET AL) 15 February 1972 (1972-02-15) page 1, paragraph 1; claims 1-4 page 8, paragraph 1 -page 10, paragraph 3 -----	1-11



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/09074

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0156285	A	02-10-1985	DE 3505524 A1	10-10-1985
			AT 62499 T	15-04-1991
			CA 1267474 A1	03-04-1990
			DE 3582442 D1	16-05-1991
			EP 0156285 A2	02-10-1985
			ES 8607358 A1	01-11-1986
			ES 8704529 A1	16-06-1987
			JP 1891790 C	07-12-1994
			JP 6015652 B	02-03-1994
			JP 60219253 A	01-11-1985
			JP 2051400 C	10-05-1996
			JP 6057097 A	01-03-1994
			JP 7081066 B	30-08-1995
			US 5039741 A	13-08-1991
EP 0565304	A	13-10-1993	JP 6240104 A	30-08-1994
			AU 3555693 A	07-10-1993
			DE 69306639 D1	30-01-1997
			DE 69306639 T2	05-06-1997
			EP 0565304 A1	13-10-1993
			KR 143394 B1	15-07-1998
			US 5326846 A	05-07-1994
US 2001049415	A1	06-12-2001	CA 2350487 A1	25-05-2000
			CN 1329641 T	02-01-2002
			EP 1165687 A1	02-01-2002
			JP 3354139 B2	09-12-2002
			JP 2002530457 T	17-09-2002
			WO 0029482 A1	25-05-2000
			KR 2000034837 A	26-06-2000
US 3642940	A	15-02-1972	DE 1931392 A1	07-01-1971
			BE 752341 A1	22-12-1970
			FR 2046991 A5	12-03-1971
			GB 1311305 A	28-03-1973
			NL 7008606 A , B,	22-12-1970

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/09074

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08L59/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 156 285 A (HOECHST AG) 2. Oktober 1985 (1985-10-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 - Zeile 14; Ansprüche 1-19; Beispiel 9 Seite 2, Zeile 28 - Zeile 38 Seite 8, Zeile 13 - Seite 9, Zeile 20 ---	1-3,5-11
X	EP 0 565 304 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 13. Oktober 1993 (1993-10-13) Seite 1, Zeile 3 - Zeile 24; Ansprüche 1-11; Beispiele 1-14,16,17 Seite 1, Zeile 37 - Zeile 54 Seite 5, Zeile 35 - Zeile 36 Seite 5, Zeile 48 - Zeile 53 --- -/--	1-3,5-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

olde Scheper, B

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT 03/09074

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2001/049415 A1 (TAK-KYU KIM ET AL) 6. Dezember 2001 (2001-12-06) Absatz '0002!; Ansprüche 1-12; Tabellen 1-3 Absatz '0013! Absatz '0022! Absatz '0045! - Absatz '0050! ----	1-3,5-11
X	US 3 642 940 A (BURG KARLHEINZ ET AL) 15. Februar 1972 (1972-02-15) Seite 1, Absatz 1; Ansprüche 1-4 Seite 8, Absatz 1 -Seite 10, Absatz 3 -----	1-11

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Referenzzeichen

PCT/03/09074

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0156285 A	02-10-1985	DE 3505524 A1	10-10-1985
		AT 62499 T	15-04-1991
		CA 1267474 A1	03-04-1990
		DE 3582442 D1	16-05-1991
		EP 0156285 A2	02-10-1985
		ES 8607358 A1	01-11-1986
		ES 8704529 A1	16-06-1987
		JP 1891790 C	07-12-1994
		JP 6015652 B	02-03-1994
		JP 60219253 A	01-11-1985
		JP 2051400 C	10-05-1996
		JP 6057097 A	01-03-1994
		JP 7081066 B	30-08-1995
		US 5039741 A	13-08-1991
EP 0565304 A	13-10-1993	JP 6240104 A	30-08-1994
		AU 3555693 A	07-10-1993
		DE 69306639 D1	30-01-1997
		DE 69306639 T2	05-06-1997
		EP 0565304 A1	13-10-1993
		KR 143394 B1	15-07-1998
		US 5326846 A	05-07-1994
US 2001049415 A1	06-12-2001	CA 2350487 A1	25-05-2000
		CN 1329641 T	02-01-2002
		EP 1165687 A1	02-01-2002
		JP 3354139 B2	09-12-2002
		JP 2002530457 T	17-09-2002
		WO 0029482 A1	25-05-2000
		KR 2000034837 A	26-06-2000
US 3642940 A	15-02-1972	DE 1931392 A1	07-01-1971
		BE 752341 A1	22-12-1970
		FR 2046991 A5	12-03-1971
		GB 1311305 A	28-03-1973
		NL 7008606 A , B,	22-12-1970